



УДК 538.93

ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В PbSb_2Te_4 В ДВУХЗОННОЙ МОДЕЛИ ПРИ УЧЕТЕ МЕЖЗОННОГО РАССЕЯНИЯ**С.А. Немов, Н.М. Благих, В.Д. Андреева**Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, 195251, Россия

Аннотация. Из данных по явлениям переноса на серии кристаллов PbSb_2Te_4 оценены параметры энергетического спектра дырок. Показано, что валентная зона имеет сложное строение. Температурные зависимости кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена могут быть описаны в рамках двухзонной модели со следующими параметрами: эффективными массами $m_1 \approx 0,5m_0$ и $m_2 \approx 0,9m_0$, энергетического зазора $\Delta E_v \approx 0,23 \text{ эВ} \pm k_0T$ и отношении подвижностей дырок в основном и дополнительном экстремумах $b \approx 4$.

Показано, что последовательный учет межзонного рассеяния необходим для согласования расчетных и экспериментальных температурных зависимостей коэффициента термоэдс кристаллов $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$.

Ключевые слова: дырки, явления переноса, энергетический спектр, двухзонная модель, масса плотности состояний легких и тяжелых дырок, энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами валентной зоны, межзонное рассеяние, эффект Холла, фактор Холла, термоэдс.

1. Введение. Термоэлектрические преобразователи получили широкое распространение благодаря своим неоспоримым преимуществам перед другими генераторами или охладителями, такими как бесшумность, миниатюрность, автономность, возможность работать в любых пространственных положениях. Как правило, это довольно специфичные области применения, в которых использование других преобразователей либо невозможно, либо нецелесообразно. Более широкое применение термоэлектрических преобразователей сдерживается недостаточно высокой эффективностью используемых в настоящее время материалов. Поэтому важной задачей является увеличение эффективности существующих или создание новых материалов.

Относительно новым перспективным направлением поиска эффективных термоэлектрических материалов является синтез тройных квазибинарных соединений на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. К подобным тройным слоистым соединениям относится PbSb_2Te_4 , имеющий ромбоэдрическую кристаллическую решетку (пространственной группы $R\bar{3}m$) [1]. Получаемые кристаллы PbSb_2Te_4 имеют дырочный тип проводимости с достаточно высокой величиной концентрации носителей тока $p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что связано образованием большого количества собственных электрически активных точечных дефектов в результате заметного отклонения состава от стехиометрии при кристаллизации. Введение меди в шихту позволило значительно (практически в два раза) снизить концентрацию дырок [2]. Важными характеристиками, определяющими электрофизические и термоэлектрические свойства материала, являются энергетический спектр и механизмы рассеяния.

В настоящей работе в рамках двухзонной модели оценены параметры энергетического спектра дырок соединения $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ с различным содержанием меди на основе температурных зависимостей четырех кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, Нернста-Эттингсгаузена и термоэдс при учете межзонного рассеяния.



2. Образцы. Монокристаллы $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\text{:Cu}$ были выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. Данный метод позволяет синтезировать монокристаллические слитки достаточно больших размеров (~ 1 см) в направлении тригональной оси. Легирование PbSb_2Te_4 медью осуществлялось добавлением Cu в шихту.

Соединения сложные, получены по перитектической реакции, поэтому важно установить степень монокристалличности образца. В связи с этим было проведено исследование структуры кристаллов на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advancer, результаты которого для PbSb_2Te_4 приведены на рис. 1.

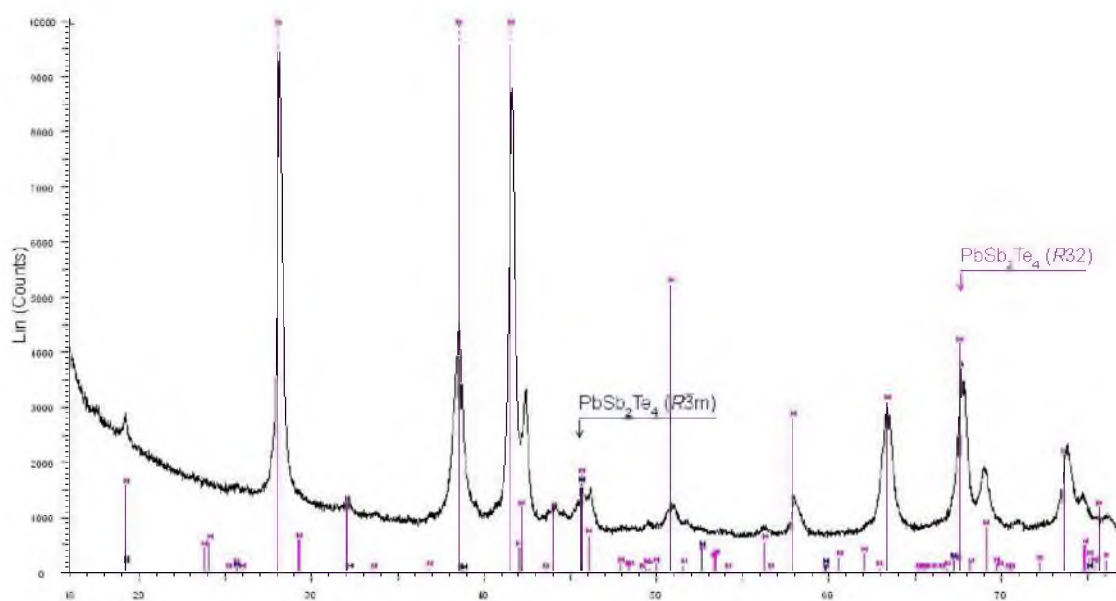


Рис. 1. Дифрактограмма соединения PbSb_2Te_4 .

Анализ дифрактограммы (рис. 1) показал, что кристаллическую решетку скорее следует отнести не к пространственной группе $R\bar{3}m$, как предполагалось в [1], а к группе $R32$, поскольку процентное отношение этой фазы в исследованных нами кристаллах $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\text{:Cu}$ существенно больше. Наблюдаемое отличие пространственной группы, скорее всего, следует отнести к небольшим смещениям атомов кристаллической решетки при повороте вокруг оси третьего порядка на угол, равный 120° относительно исходного положения, которым для упрощения описания кристаллической структуры в первом приближении можно пренебречь. Часто для описания подобных структур экспериментаторы используют гексагональную элементарную ячейку, которая в PbSb_2Te_4 содержит три семислойных пакета $\text{Te-Sb-Te-Pb-Te-Sb-Te}$, чередующихся в направлении перпендикулярном плоскостям скола со следующими параметрами: $a = 0.4350(1)$ нм, $c = 4.1712(2)$ нм [1]. Дополнительно с помощью термозонда был произведен контроль однородности каждого исследованного образца по разбросу значений коэффициента термоэдс, величина которого разных участков образца не превышала 5%.

3. Методика эксперимента. Рассмотрение кристаллической структуры в представлении гексагональной решетки позволяет выделить два независимых направления. Первое – направление в плоскости скола, второе – в направлении перпендикулярном этим плоскостям. Следствием такой кристаллической структуры является сильная анизотропия физических свойств



материала, а кинетические коэффициенты являются тензорными величинами. Исследованные в настоящей работе кинетические коэффициенты имеют следующие независимые компоненты: Холла R_{123} , R_{321} , Зеебека S_{11} , S_{33} , электропроводности σ_{11} , σ_{33} , Нернста-Эттингсгаузена Q_{123} , Q_{132} , Q_{321} (ось 3 соответствует направлению перпендикулярному плоскостям скола в монокристалле, оси 1 и 2 – в плоскости скола, а индексы у коэффициентов в порядке расположения: первый – направление измеряемого электрического поля, второй – направление электрического тока или градиента температуры, третий – направление магнитного поля).

Для исследования девяти независимых компонент тензоров коэффициентов Холла, Нернста-Эттингсгаузена, термоэдс и электропроводности из монокристаллических слитков, преимущественно из средней части, были вырезаны по два образца для каждого составов с размерами порядка $4 \times 4 \times 10$ мм, в которых больший размер лежал в плоскости скола. Измерения проводились в диапазоне температур от 77 до 450К.

4. Экспериментальные результаты и их описание. Основные экспериментальные данные измерений представлены в таблице и на рис. 2, 3.

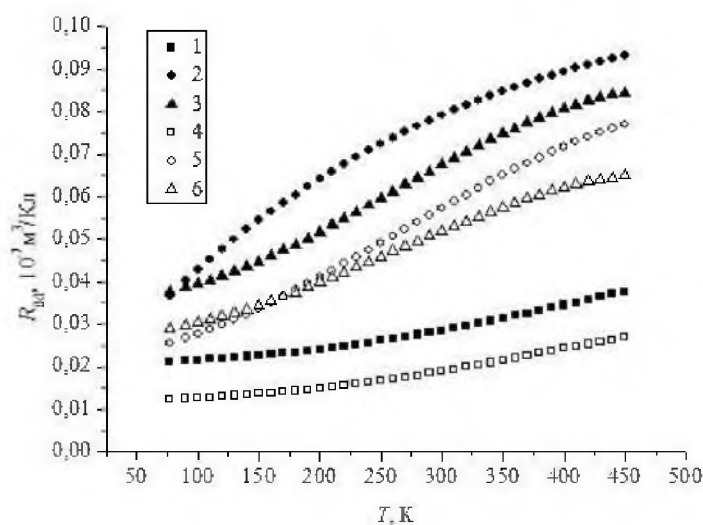


Рис. 2. Температурные зависимости компонент Холла R_{ikl} : 1, 2, 3 – компоненты в плоскости скола (R_{123}); 4, 5, 6 – компоненты вдоль тригональной оси (R_{321}); 1, 4 – образец №1; 2, 5 – образец №2; 3, 6 – образец №3.

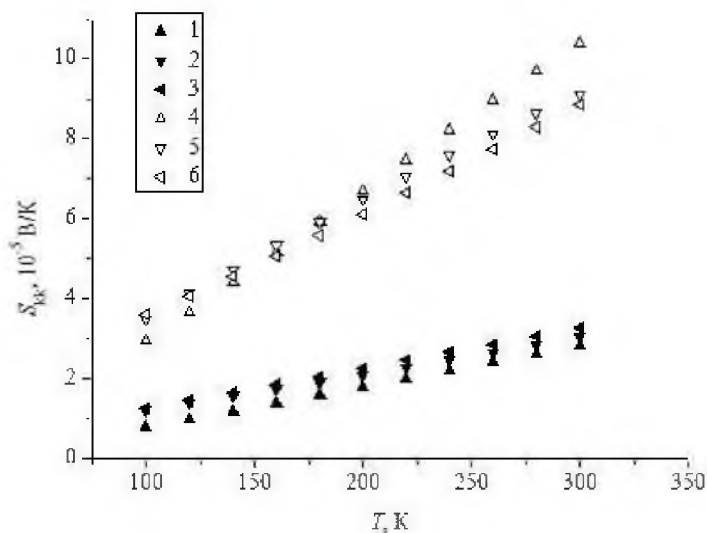


Рис. 3. Температурные зависимости компонент термоэдс S_{kk} : 1, 2, 3 – компоненты в плоскости скола (S_{11}); 4, 5, 6 – компоненты вдоль тригональной оси (S_{33}); 1, 4 – образец №1; 2, 5 – образец №2; 3, 6 – образец №3.

Графики температурных зависимостей коэффициентов Нернста-Эттингсгаузена и электропроводности в настоящей работе мы не приводим, поскольку характеры полученных нами зависимостей $Q_{ikl}(T)$ и $\sigma_{kk}(T)$ исследованных кристаллов совпадают с опубликованными в [2], причем кинетические коэффициенты имеют близкие значения. Температурные зависимости исследованных кинетических коэффициентов вблизи температуры жидкого азота не имеют ярких аномалий, свидетельствующих об участии в явлениях переноса носителей тока нескольких типов, что позволяет сделать некоторые оценки в рамках однозонной модели.

Температурные зависимости коэффициентов Холла и термоэдс во всём температурном диапазоне имеют положительный знак, что свидетельствует о дырочном типе проводимости всех исследованных кристаллах $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$. Достаточно низкие значения коэффициентов Холла (рис. 2) свидетельствуют о высокой концентрации дырок, что позволяет для оценок пользоваться формулами, справедливые для вырожденного газа носителей тока. Из большей компоненты коэффициента Холла (R_{123}) при $T = 77\text{K}$ мы оценили концентрации носителей тока по формуле [3]:

$$R = A/(ep), \quad (1)$$

где e – заряд электрона, p – концентрация дырок, A – фактор Холла, в случае вырожденного электронного газа равный 1 и не зависящий от механизмов рассеяния. Результаты расчетов приведены в таблице. Как и ожидалось, медь проявляет донорное действие и снижает концентрацию дырок (практически в два раза).

Как видно из рис. 3 во всех исследованных образцах PbSb_2Te_4 , легированных медью, наблюдается значительная анизотропия термоэдс, величина которой при $T = 300\text{K}$ достигает значений $\Delta S = S_{33} - S_{11} \approx 80$ мкВ/К для PbSb_2Te_4 и уменьшается с увеличением концентрации меди. Наиболее вероятной причиной наблюдаемой анизотропии термоэдс является смешанный механизм рассеяния дырок. Величину эффективного параметра рассеяния в плоскости скола (r_{11}), характеризующего смешанный механизм рассеяния дырок в области низких температур



($T \approx 100$ K), рассчитывали по формуле:

$$\frac{Q_{123}}{R_{123}S_{11}\sigma_{11}} = \frac{r_{11} - 0.5}{r_{11} + 1}, \quad (2)$$

где Q_{123} , R_{123} , S_{11} , r_{11} — компоненты тензоров коэффициентов Нернста-Эттингсгаузена, Холла, термоэдс, электропроводности в плоскости скола соответственно.

Оценки r_{11} по формуле (2) показали, что в плоскости скола эффективный параметр рассеяния кристаллов PbSb_2Te_4 , легированных медью, близок к нулю, что свидетельствует о доминирующем вкладе рассеяния на акустических фононах ($r = 0$). Величина эффективного параметра рассеяния в направлении, перпендикулярном плоскостям скола (r_{33}), определялась по формуле:

$$r_{33} = \left(\frac{S_{33}(r_{11} + 1)}{S_{11}} \right) - 1, \quad (3)$$

где S_{11} , S_{33} — компоненты термоэдс в плоскости скола и в перпендикулярном им направлении соответственно, r_{11} — эффективный параметр рассеяния в плоскости скола.

Из данных по термоэдс с учетом найденного ранее из четырех кинетических коэффициентов r_{11} был рассчитан эффективный параметр рассеяния r_{33} , величина которого вблизи 100K близка к двум, что свидетельствует о значительном вкладе рассеяния на ионах примеси ($r = 2$) в этом направлении. С ростом температуры наблюдается уменьшение величин r_{11} и r_{33} , что свидетельствует об увеличении вклада акустического механизма рассеяния, а переход параметра рассеяния в плоскости скола r_{11} в область отрицательных значений — о необходимости учета дополнительного механизма рассеяния с сильной энергетической зависимостью времени релаксации от энергии.

5. Расчеты в рамках двухзонной модели. Для минимизации влияния изменения картины механизмов рассеяния с ростом температуры расчеты параметров энергетического спектра дырок проводились в плоскости скола, где доминирует акустический механизм рассеяния, вклад которого с ростом температуры только увеличивается. В рамках однозонной модели при известной величине эффективного параметра рассеяния в плоскости скола r_{11} для образца №3 $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ (см. таблицу) оценены величины химического потенциала μ_1 и массы плотности состояний m_{d1} основного экстремума валентной зоны по формулам:

$$\mu_1 = \frac{k_0 \pi^2 k_0 T (r_{11} + 1)}{e 3 S_{11}}, \quad (4)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, T — температура.

$$m_{d1} = \left(\frac{3p}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{8\mu_1}, \quad (5)$$

где h — постоянная Планка, p — концентрация дырок.

С увеличением температуры все кристаллы PbSb_2Te_4 характеризуются значительным ростом коэффициента Холла, который не может быть объяснен в рамках однозонной модели, что свидетельствует в пользу сложного строения валентной зоны. В первом приближении рост коэффициента Холла может быть объяснен в рамках двухзонной модели валентной зоны с основным и дополнительным экстремумами с разными массами плотности состояний m_{d1} и m_{d2} , разделенные энергетическим зазором ΔE_ν .

Анализ температурной зависимости коэффициента Холла показал, что вблизи температуры около 500K скорее всего наблюдается максимальное значение коэффициента Холла. Из



максимального значения на температурной зависимости коэффициента Холла определено отношение подвижностей дырок в основном u_1 и дополнительном u_2 экстремумах $b = u_1/u_2$ по формуле:

$$\frac{R_{max}}{R_{HT}} = \frac{(b+1)^2}{4b}, \quad (6)$$

где R – низкотемпературное значение коэффициента Холла, полученное экстраполяцией зависимости $R(T)$ к $T = 0$ К, R_{max} – максимальное значение коэффициента Холла, полученное экстраполяцией зависимости $R(T)$ к $T \approx 500$ К, $b = u_1/u_2$ – отношение подвижностей дырок основного к дополнительному экстремуму валентной зоны.

Учитывая слабую зависимость коэффициента Холла от b , из температурной зависимости коэффициента Холла была рассчитана температурная зависимость отношения концентраций носителей в экстремумах валентной зоны $\eta = p_1/p_2$ по формуле:

$$\frac{R}{R_{HT}} = \left(1 + \frac{1}{\eta}\right) \left(\frac{\eta b}{1 + \eta b}\right)^2 + (1 + \eta) \left(\frac{1}{1 + \eta b}\right)^2, \quad (7)$$

где $\eta = p_1/p_2$ – отношение концентрации дырок в основной и дополнительной подзонах.

Полученные таким образом значения η и b были использованы для расчета термоэдс кристалла в соответствии с выражением:

$$S = S_1 \frac{\eta b}{1 + \eta b} + S_2 \frac{1}{1 + \eta b}, \quad (8)$$

где S_1 и S_2 – парциальные термоэдс дырок 1 и 2-ом экстремумах.

В качестве исходных данных для расчета температурной зависимости термоэдс, в рамках двухзонной модели, использовались найденные по формулам (4, 5) при $T = 100$ К величины химического потенциала $\mu_1 \approx 0,22$ эВ и массы плотности состояний $m_{d1} \approx 0,5m_0$ (m_0 – масса свободного электрона). Массу плотности состояний в дополнительном экстремуме можно в первом приближении оценить из отношения подвижностей b в предположении доминирующего вклада рассеяния на акустических фононах в обоих экстремумах:

$$m_{d2} = m_{d1}(b)^{2/5}, \quad (9)$$

где m_{d1} и m_{d2} – массы плотности состояний дырок в основном и дополнительном экстремуме соответственно.

Используя найденные значения масс плотности состояний и зависимость $\eta(T)$ с учетом уравнения электронейтральности $p = p_1 + p_2$ рассчитали температурные зависимости химических потенциалов $\mu(T)$ по формулам:

$$p_1 = \frac{4\pi}{(h)^3} (m_{d1}k_0T)^{\frac{3}{2}} F_{1/2}(\mu_1^*), \quad (10)$$

$$p_2 = \frac{4\pi}{(h)^3} (m_{d2}k_0T)^{\frac{3}{2}} F_{1/2}(\mu_1^* - \Delta E_\nu^*), \quad (11)$$

где $F_{1/2}(\mu^*)$ – интеграл Ферми:

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{(\varepsilon^* - \mu^*)} + 1} d\varepsilon^*, \quad (12)$$

где $\mu^* = \mu/k_0T$ – приведенный химический потенциал, $\varepsilon^* = \varepsilon/k_0T$ – приведенная энергия.



Используя полученные температурные зависимости химических потенциалов $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T) = \mu_1(T) - \Delta E\nu$ в приближении рассеяния тяжелых дырок на акустических фононах рассчитали температурные зависимости парциальных термоэдс для основного и дополнительного экстремумов валентной зоны по формуле [5]:

$$S = \frac{k_0}{e} \left(\frac{I_1}{I_0} - \mu \right), \quad (13)$$

где I_i — интеграл Ферми:

$$I_i = \int_0^\infty - \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon^*} \left(1 + e^{(\varepsilon^* - \mu^*)} \right)^{-1} \right) \tau(\varepsilon^*) \varepsilon^{*i} \varepsilon^{*3/2} d\varepsilon^*, \quad (14)$$

$\tau(\varepsilon^*)$ — время релаксации, определяемое механизмами рассеяния (для рассеяния на акустических фононах $\tau(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-0.5}$).

Результаты расчетов температурной зависимости термоэдс для образца №3 (табл. 1) по формуле (8) используя температурные зависимости парциальных термоэдс для основного и дополнительного экстремума представлены на рис. 4 (кривая 1). Видно, что рассчитанная температурная зависимость $S(T)$ значительно отличается от экспериментальной. Кроме того, из рис. 4 видно, что экспериментальная температурная зависимость практически не отличается от линейной, характерной для однозонной модели. Это свидетельствует в пользу более слабого изменения химического потенциала и как следствие концентрации дырок с температурой.

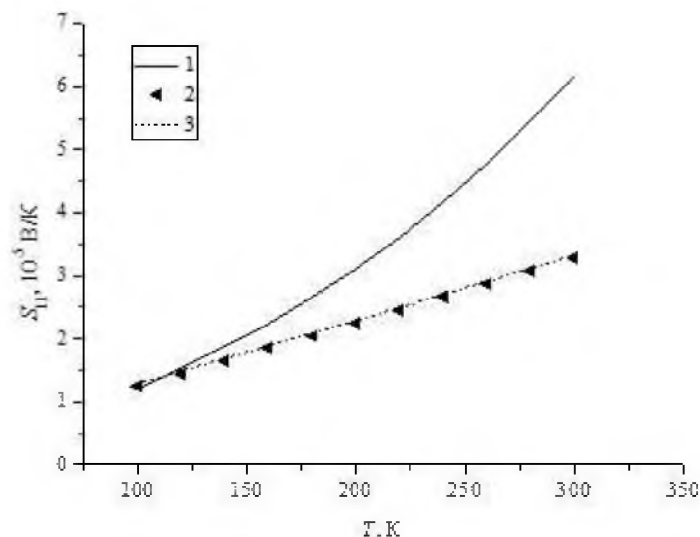


Рис. 4. Температурные зависимости компоненты термоэдс в плоскости скола S_{11} образца №3 (номера образцов соответствуют номерам из табл. 1): 1 — расчет без межзонного рассеяния, 2 — эксперимент, 3 — расчет с учетом межзонного рассеяния.

Улучшить согласие расчетных температурных зависимостей коэффициентов Холла и термоэдс с экспериментальными можно, если учесть дополнительный механизм рассеяния дырок с более сильной энергетической зависимостью времени релаксации от энергии, в пользу которого свидетельствуют отрицательные значения эффективного параметра рассеяния, полученные



при расчетах по четырем кинстическим коэффициентам в плоскости скола. Таким механизмом рассеяния может быть межзонное рассеяние. В этом случае фактор Холла, входящий в выражение (1), может существенно отличаться от единицы, а полное время релаксации зависит от величины энергетического зазора $\Delta^* = \Delta E_\nu / k_0 T$:

$$\tau^{-1} \sim \begin{cases} \sqrt{\varepsilon^*} & , \varepsilon^* < \Delta^* ; \\ \sqrt{\varepsilon^* + w_{12} \sqrt{\varepsilon^* - \Delta^*}} & , \varepsilon^* > \Delta^* , \end{cases} \quad (15)$$

где $w_{12} = (m_{d2}/m_{d1})^{3/2} (\Xi_{12}/\Xi_1)^2$ — вероятность межзонного перехода, Ξ_{12}/Ξ_1 — отношение межзонной к внутризонной константе деформационного потенциала.

Оценки показали, что для удовлетворительного согласия расчетных температурных зависимостей с экспериментальными достаточно, чтобы относительный фактор Холла $A = A_1/A_2$ (где A_1 и A_2 — факторы Холла для дырок основного и дополнительного экстремума) при 300К был около 1,5 (рис. 5, кривые 2 и 3).

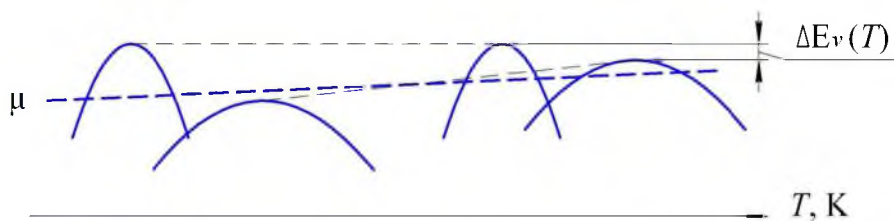


Рис. 5. Картина зонной структуры $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ и её изменение с температурой, $\mu_1 = \mu$; $\mu_2 = \mu - \Delta E_\nu$.

С учетом изменения фактора Холла с температурой для образца №3 ($\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$) при 100К параметры имеют следующие значения: $b \approx 4$, $m_{d1} \approx 0,5m_0$, $m_{d2} \approx 0,9m_0$, $\mu_1 \approx 0,22$ эВ, $\mu_2 \approx -0,01$ эВ, $\Delta E_\nu \approx 0,23$ эВ. С ростом температуры ширина энергетического зазора между подзонами валентной зоны практически линейно уменьшается $\Delta E_\nu \approx -0,045 \cdot (T/100 - 1)$ эВ (рис. 5).

Используя найденные выше параметры зонной структуры, оценили величины химического потенциала для образца №1 PbSb_2Te_4 , при 100К равны $\mu_1 \approx 0,3$ эВ и $\mu_2 \approx 0,08$ эВ соответственно.

Определенные параметры энергетического спектра дырок и механизмов рассеяния были использованы для расчета температурных зависимостей коэффициентов Нернста-Эттингсгаузена. Наблюдаемое хорошее согласие расчетных зависимостей с экспериментальными данными.

5. Заключение. Показано, что последовательное использование двухзонной модели с учетом эффекта межзонного рассеяния позволяет определить основные параметры энергетического спектра дырок и согласовать расчеты с экспериментальными температурными зависимостями коэффициентов Холла, Нернста-Эттингсгаузена, термоэдс и электропроводности.

Благодарности. Авторы хотели бы выразить благодарность Т.Е. Свечниковой и Л.Е. Шелимовой за предоставленные для исследований материалы.

Литература

1. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Свечникова Т.Е., Житинская М.К., Авилов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Анизотропные термоэлектрические материалы для термогенераторов на основе слоистых халькогенидов // Перспективные материалы. — 2008. — №2. — С.28-38.



2. Немов С.А., Благих Н.М., Дёма Н.С., Житинская М.К., Прошин В.И., Свечникова Т.Е., Шелимова Л.Е. Влияние легирования медью на кинетические коэффициенты и их анизотропию в PbSb_2Te_4 // ФТП. – 2012. – 46;4. – С.463-468.
3. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках / Л.: Наука Ленингр. отд., 1970. – 304 с.

DESCRIPTION OF TRANSPORT PHENOMENA IN PbSb_2Te_4 IN TWO-BAND MODEL WITH ACCOUNT OF THE INTERBAND SCATTERING

S.A. Nemov, N.M. Blagikh, V.D. Andreeva

Saint-Petersburg State Polytechnical University,
St. Petersburg, 195251, Russia

Abstract. On the basis of data on transport phenomena in a series of crystals PbSb_2Te_4 parameters of the energy spectrum of holes is estimated. It is shown that the valence band has a complex structure. The temperature dependence of kinetic coefficients of the Hall, electric conductivity, thermoelectric power, the Nernst-Ettingsgauzen effect can be described by the two-band model with the following parameters: effective masses $m_1 \approx 0,5m_0$ and $m_2 \approx 0,9m_0$, the energy gap $\Delta E_\nu \approx 0,23 \text{ eV} \pm k_0T$ regarding the mobility of holes in the ground and further extremes $b \approx 4$.

It is shown that the consistent account of interband scattering is required to match the calculated temperature dependence of the thermoelectric power of crystals $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ and the experimental one.

Keywords: hole transport phenomena, energy spectrum, two-band model, mass density of states of light and heavy holes, energy gap between the valence band of non-equivalent extremes, interband scattering, Hall's effect, Hall's factor, thermopower.